

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

/22/ Přihlášeno 07 07 80
/21/ /PV 4814-80/

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 01 83

211743

(11)

(31)

(51) Int. Cl.³
B 01 D 15/08

78

(75)
Autor vynálezu

SVET FRANTIŠEK ing. CSc., HŘEŠČ, LUKAŠ JAROMÍR ing. CSc.,
POPL MILAN doc. ing. DrSc., ČOUPEK JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Polymerní sorbent se zvýšenou polaritou pro plynovou chromatografii
a způsob jeho přípravy

Vynález se týká polymerního sorbentu se zvýšenou polaritou pro plynovou chromatografii a způsobu jeho přípravy, který má výrazně lepší vlastnosti než materiály dosud známé.

Podstata sorbentu podle vynálezu spočívá v tom, že sestává z kopolymeru glycidylmethakrylátu a ethyldimethakrylátu obsahujícího 20 až 60 % hmot. první složky v makroporénní formě s měřitelným vnitřním povrchem a ve tvaru pravidelných sférických částic, který byl podroben zahřívání na teplotu 250 až 300 °C po dobu kratší než 4 hodiny v atmosféře neobsahující kyslík.

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

Vynález se týká polymerního sorbentu se zvýšenou polaritou pro plynovou chromatografii a způsobu jeho přípravy, který má výrazně lepší vlastnosti než materiály dosud známé.

Polymerní sorbenty pro účely plynové chromatografie doznaly maximálního rozvoje v období rozšíření makroporézních zesílených polymerů. Na rozdíl od klasických sorbentů označovaných jako nosiče, převážně anorganických porézních látek, není nutné polymerní sorbenty před použitím upravovat povlečením povrchu tzv. zakotvenou fází zpravidla kapalnou. Jejich uplatnění je tedy zejména v modu plyn - tuhá látka (na rozdíl od klasického uspořádání, kde převládá plyn - kapalina).

Mezi nejznámější polymerní sorbenty pro plynovou chromatografii patří z chemického hlediska velmi nepolární kopolymery styrenu s divinylbenzenem. Pouze některé typy jsou polymery ethylen dimethakrylátu. Mezi polární sorbenty lze zařadit i porézní polyfenylenoxid pro koncentrování plynných složek.

Míra polarity je důležitým parametrem popisujícím schopnost systému pro dělení různých skupin látek. V případě plynové chromatografie je zvykem užívat v literatuře pro vyjádření polarit Rohrschneiderových konstant (J. Chromatogr. 22, 6, 1966), tj. 0,01 násobek rozdílu retenčních indexů benzenu (x), ethanolu (y), methylethylketonu (z), nitromethanu (u) a pyridinu (s) na squelanu (lineární trimer isoprenu) jako zakotvené fázi a na testované zakotvené fázi. Protože tento způsob není pro chromatografii plyn - pevná fáze zcela korektní, jsou v dalších textu používány modifikované indexy, když namísto squelanu se jako standardu používá sorbentu na bázi grafitizovaného uhlí při 150°. Modifikované indexy jsou označeny čárkou.

Jak již bylo uvedeno, je jedním z nejpolárnějších sorbentů polyethylen dimethakrylát charakterizovaný modifikovanými konstantami: $x' = 1,30$, $y' = 2,90$, $z' = 2,21$, $u' = 3,44$, s' nestanovena. Ani následná modifikace některých polymerních sorbentů zpravidla nezvyšuje významně polaritu. Používají se především pro dělení nepolárních látek.

Výrazného zlepšení lze dosáhnout se sorbenty na bázi hydroxyelkylakrylátů nebo methakrylátů (čs. a. o. 159 990), popřípadě s jejich modifikáty, kdy se dosáhne hodnot: $x' = 2,29$, $y' = 3,53$, $z' = 2,75$, $u' = 4,09$, s' nestanoveno. Zvýšení polarit lze dosáhnout i ternární kopolymerizací podle čs. a. o. 175 156.

Dalšího podstatného zvýšení se dosáhne aplikací sorbentů na bázi glycidylových esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové kopolymerizovaných s elkylen dimethakrylátem a respektive i akrylonitrilem podle čs. A. O. 188 619. Modifikované Rohrschneiderovy konstanty nejlepšího vzorku byly:

$x' = 3,62$, $y' = 4,64$, $z' = 4,43$, $u' = 7,00$, $s' = 5,97$. Tyto sorbenty se vyznačují relativně krátkými retenčními časy při dobrých sorpčních vlastnostech dokumentovaných symetrií piků a lineární sorpční izotermou.

Podle vynálezu bylo nalezeno, že ani tyto vlastnosti nejsou definitivní a lze je dále výrazně zlepšit.

Podstata polymerního sorbentu se zvýšenou polaritou pro plynovou chromatografii podle vynálezu spočívá v tom, že sestává z kopolymeru glycidylmethakrylátu a ethylen dimethakrylátu obsahujícího 20 až 60 % hmot. první složky v makroporézní formě s měřitelným vnitřním povrchem a ve tvaru pravidelných sférických částic, který byl podroben zahřívání na teplotu 250 až 300 °C po dobu kratší než 4 hodiny v atmosféře neobsahující kyslík.

Podstata způsobu přípravy polymerního sorbentu podle vynálezu spočívá v tom, že se kopolymer glycidylmethakrylátu a ethylen dimethakrylátu zahřívá v toku inertního plynu na teplotu 250 až 300 °C po dobu 10 min až 4 hod, a po ochlazení se extrahuje nepolárním rozpouštědlem vybraným ze skupiny benzen, toluen, xylén a polárním rozpouštědlem vybraným ze skupiny alkoholů nebo acetonu a vysuší.

Zahřívání makroporézních kopolymerů glycidymethakrylátu s ethyldimethakrylátem na teploty 250 až 300 °C v inertní bezkyslíkaté atmosféře má za následek jednak snížení hmotnosti díky vytékání zplodin pyrolytického procesu, které jsou tvořeny monomery a dalšími látkami, jednak restrukturalizaci vnitřní struktury spočívající v konformačních změnách polymerních řetězců. Ty lze popsat pouze nepřímým například právě chromatografickými daty, neboť probíhají na molekulární úrovni. Vyloučení kyslíku je nezbytné zejména proto, aby se vyloučila oxidativní degradace sorbentu, jeho zbarvení a ztráta požadovaných vlastností. Správně připravený sorbent má bílou barvu, je i nadále ve tvaru přísně sférických, individuálních částic.

Smotné zpracování se realizuje v trubce, například skleněné, kovové, které však snášejí beze změn teploty do 300 °C. Aby v ní bylo možno umístit polymer, musí být ve spodní části opatřena přepážkou zabráňující únik sorbentu, avšak umožňující průtok plynu. Vhodné jsou například sintrované skleněné frity, kovové sítky, smotek skleněné nebo kovové vaty, minerální plstě a další. Pod touto přepážkou je vstup pro přívod plynu představovaný zpravidla zúžením trubky do průměru odpovídajícího vnitřnímu průměru používaných hadic. Horní část je rovněž uzavřena například zábrusovou upravenou zátkou, šroubením apod., umožňujícím odvod plynu a měření teploty uvnitř lože zpracovávaného sorbentu. Celý válec má mít pokud možno co nejmenší průměr, aby se zamezilo nežádoucím radiálním teplotním gradientům.

Naplněný válec je vložen v trubkové peci umožňující zahřívání na teplotu do zhruba 500 °C vyhřívání prostřednictvím odporového drátu, mikrovlnně nebo jinak. Před zahájením zahřívání se do trubky začne odspodu uvádět inertní plyn, například dusík, argon, helium, takovou rychlostí, aby se sloupec nezvedl a materiál se neztrácel úletem. Plyn současně působí i jako médium vyrovnávající teploty ve sloupci. Vytékající plyn se pak odvádí do zařízení likvidujícího takové podíly, například peca, výparovacího separátoru nebo jiného zařízení vylučujícího znečišťování životního prostředí.

Po uplynutí doby určené pro modifikaci se vypne topení a sorbent se nechá vychladnout při neustálém průtoku plynu. Po dosažení teploty zhruba 20 až 50 °C je možné produkt z trubky vyjmout a podrobit ho extrakci aromatickým rozpouštědlem a potom alkoholem. Vhodné jsou například benzen, toluen, ethanol, methanol. Největší účinnost má extrakce v Soxhletově přístroji. Po odsátí rozpouštědla se sorbent vysuší buď na vzduchu při dodržení bezpečnostních pravidel nebo za sníženého tlaku v odpovídající sušárně do konstantní hmotnosti. Takto získaný sorbent je pak přímo použitelný jako náplň plynové chromatografické kolony.

Celý postup je dokumentován následujícími příklady.

Příklad 1

Makroporézní kopolymer glycidymethakrylátu s ethyldimethakrylátem (60:40 % hmot.), frakce 100 až 250 μm se specifickým povrchem (Sg) $64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, charakterizovaný polaritou vyjádřenou modifikovanými Rohrschneiderovými konstantami $x' = 2,27$, $y' = 3,86$, $z' = 3,09$, $u' = 4,87$, $s' = 4,02$, byl naplněn do skleněné trubky o průměru 12 mm a délce 200 mm opatřené na jedné straně skleněnou fritou. Trubka byla umístěna do trubkové pece a odspodu byl do ní rychlostí 100 ml min^{-1} vhnán dusík. Obsah trubky byl vyhřát na teplotu 250 °C a ponechán při ní 60 minut. Potom byl vyjmut, sorbent extrahován benzénem a alkoholem, vysušen a použit jako náplň do plynové chromatografické kolony. Byly zjištěny následující konstanty: $x' = 3,03$, $y' = 4,85$, $z' = 3,92$, $u' = 6,40$.

Příklad 2

Shodným způsobem jako v příkladu 1 byla provedena úprava sorbentu pouze s tím rozdílem, že byla frakce 150 až 200 μm vyhřívána na 260 °C po dobu 2 hodiny. Vzniklý sorbent měl konstanty: $x' = 3,43$, $y' = 5,39$, $z' = 4,26$, $u' = 7,15$. Na kolonu naplněnou tímto sorbentem bylo pak provedeno dělení směsi esterů kyseliny octové. Při použití kolony 100 cm x 0,3 cm, průtoku

dnaslu 25 ml min⁻¹ a teplotě 155 °C byly retenční časy (v závorce pro výchozí kopolymer při 170 °C): methylacetát 1,40 (1,50), ethylacetát 1,9 (2,2), propylacetát 3 (3,4), butylacetát 4,8 (6,4), pentylacetát 7,7 (11,4), hexylacetát 11,7. Na té samé koloně se rovněž podařilo prakticky kompletně rozdělit směs 1-chlorbutanu (bod varu 77,9 °C), ethylacetátu (b. v. 77,1) a methylethylketonu (b. v. 79,6), zatímco na polyethylendimethakrylát vycházejí všechny tři substance jako jeden pík a na výchozím sorbentu je separační faktor 0,80, respektive 0,65.

Příklad 3 - 8

Makroporézní kopolymer glycidylakrylátu a ethylendimethakrylátu (45:65 % hmot.) se specifickým povrchem (ag) 109 m²g⁻¹, frakce 150 až 180 µm, byl modifikován tepelným zpracováním při různé teplotě různou dobu. Tabulka podává přehled výsledků:

Příklad	Modifikace		x'	Rohrschneiderovy konstanty				s'
	Teplota °C	Doba, h		y	z	u		
3*	-	-	1,44	2,66	2,23	3,48	2,67	
4	250	1	1,86	2,85	2,67	4,76	-	
5	250	2	2,49	4,01	3,39	5,47	-	
6	250	4	2,50	3,97	3,38	5,48	-	
7	260	2	2,09	3,64	2,87	4,69	-	
8	280	1	3,15	4,85	4,02	6,55	-	

* výchozí kopolymer

Příklad 9

Sorbent získaný podle příkladu 8 byl naplněn do kolony 100 x 0,3 cm a při průtoku dusíku 25 ml min⁻¹ bylo provedeno dělení směsi uhlovodíků, které lze charakterizovat retenčními časy při teplotě kolony 150 °C (v závorce retenční časy pro výchozí kopolymer při 175 °C), hexan 1,2 (1,5), heptan 2 (2,6), oktan 3,1 (5,2), nona 5,4 (10), dekan 9 (19,2), undekan 15,3 min.

Příklad 10

Kopolymer glycidylmethakrylátu a ethylendimethakrylátu (20:80 % hmot.) v makroporézní formě se specifickým povrchem 212 m²g⁻¹, charakterizovaný modifikovanými Rohrschneiderovými konstantami: x' 1,05, y' 2,37, z' 1,89, u' 2,92, byl v kovové trubce, opatřené přepážkou z kovové sítě s velikostí ok 50 µm, pod kterou byl přívod plynu a uzavřen uzavěrem s odvodní trubicí a teploměrnou jímkou, zahříván po dobu 30 min na teplotu 300 °C v proudu argonu. Po ochlazení byl extrahován toluenem a methanolem, vysušen a naplněn do chromatografické kolony. Takto upravený sorbent vykazoval konstanty: x' = 2,12, y' = 4,56, z' = 3,71, u' = 5,89.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Polymerní sorbent se, zvýšenou polaritou pro plynovou chromatografii, vyznačený tím, že sestává z kopolymeru glycidylmethakrylátu a ethylendimethakrylátu obsahujícího 20 až 60 % hmot. první složky v makroporézní formě s měřitelným vnitřním povrchem a ve tvaru pravidelných sférických částic, který byl podroben zahřívání na teplotu 250 až 300 °C po dobu kratší než 4 hodiny v atmosféře neobsahující kyslík.

2. způsob přípravy polymerního sorbentu podle bodu 1, vyznačený tím, že se kopolymer glycidylmethakrylátu s ethylendimethakrylátem zahřívá v toku inertního plynu na teplotu 250 až 300 °C po dobu 10 min až 4 hod, a po ochlazení se extrahuje nepolárním rozpouštědlem vybraným ze skupiny benzen, toluen, xylan a polárním rozpouštědlem vybraným ze skupiny alkoholů nebo acetonu, a vysuší.

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)